

M E M O I R E     D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au nom de la société :

BRUGAROLAS, Sociedad Anonima

et

Frédéric GRUBER

pour :

"Procédé de phosphochromage de surfaces métalliques"

Priorité de deux demandes de brevet en Espagne déposées les  
22 octobre 1973, sous le N° 420.039 et 10 mai 1974, sous le  
N° 426.388.

---

Parmi les procédés de protection anticorrosive, la  
phosphatation a pris une grande importance; elle est générale-  
ment suivie d'un traitement de chromage, afin d'assurer une  
bonne résistance anticorrosive et l'adhérence des peintures,  
appliquées postérieurement.

On a conçu des procédés multiples, protégés par de  
nombreux brevets, qui assurent la formation de dépôts de

phosphates métalliques, généralement de zinc, de fer, et de manganèse, de structures cristallines ou amorphes; la vitesse de formation des couches phosphatées (y compris celles à froid) dépend de l'emploi d'accélérateurs et d'autres produits auxiliaires, tels que mouillants, dispersants, passivants, entre autres.

Cependant tous ces procédés de phosphatation exigent un triple traitement, à savoir : 1° : un bain de phosphatation; 2° : un lavage pour éliminer les produits acides, non combinés; 3° : un bain à base d'acide chromique pour passiver les couches phosphatées, afin d'augmenter leur résistance anticorrosive.

Il est donc évident, que ce traitement de phosphatation exige des installations complexes et coûteuses et un temps de traitement prolongé.

Le procédé suivant la présente invention apporte une simplification importante, parce que ce traitement est effectué en une seule imprégnation. Effectivement, ce procédé combine la phosphatation, le lavage, et la passivation chromique en une seule opération, ce qui permet de réduire les diverses phases du traitement, en assurant non seulement une grande économie d'installations et de temps, mais en augmentant aussi le rendement de la production. Enfin, ce procédé s'effectue à froid, ce qui représente une importante économie énergétique. En comparaison de la protection anticorrosive obtenue par la phosphatation classique, dont la résistance est très limitée à cause de la rapide réoxydation, ce nouveau procédé confère une protection anticorrosive très supérieure, due aux qualités filmogènes et hydrophobes du revêtement, ainsi qu'à sa nature micro cristalline, et évite l'application postérieure d'huiles anti-rouille. Les peintures appliquées sur les surfaces ainsi traitées possèdent de meilleures qualités d'adhérence, en

comparaison de celles appliquées à la suite de la phosphatation traditionnelle.

Les applications du procédé s'étendent non seulement à la phosphatation des métaux ferreux, mais aussi à la protection des surfaces galvanisées et cadmiées, ainsi que du zinc, de l'aluminium et de leurs alliages. On obtient aussi l'élimination des oxydes des surfaces de fer et d'acier, auxquelles est appliquée une protection anticorrosive, due à la pellicule phosphatée.

La nouveauté de ce procédé, qui simplifie les opérations, tout en fournissant des propriétés anticorrosives supérieures, consiste dans la réactivité de ses composants par la formation d'une pellicule, obtenue par réticulation, qui renferme la totalité des composants et l'acidité résiduelle, ce qui passive ainsi les porosités de la pellicule phosphatée.

Les diverses phases de ce procédé de préparation sont les suivantes :

1. Incorporation de phosphates primaires de zinc ou de manganèse ou de fer en solution dans de l'acide phosphorique.

2. Phosphorylation d'hydrates de carbone (polysaccharides) : de cellulose et de leurs dérivés, d'amidons, de féculles, de polyalcools, de protides seuls ou associés aux hydrates de carbone cités, d'alcools primaires, secondaires ou tertiaires, aliphatiques, ou aromatiques, ou hétérocycliques, d'aldéhydes, de cétones, d'esters, d'amines primaires, secondaires et tertiaires et plus généralement de substances contenant des groupes hydroxyle, ou amines libres, aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, jusqu'à leur solubilisation dans l'eau, par de l'acide phosphorique concentré, de l'acide borophosphorique, ou des acides alkyl-vinyl-phosphoriques ou polyvinylphosphoriques.

3. Oxydation partielle, de façon dirigée, de la composition résultante par de l'acide chromique ou ses sels et formation de groupes aldéhydiques, cétoniques ou carboxyliques, provoquant en même temps une réduction partielle du chrome hexavalent en chrome trivalent, et la formation d'un phosphate de chrome soluble (chromichromate - acide phosphorique), (solution transparente verte).

4. Application de la solution transparente verte obtenue, généralement sous forme de solution diluée, sur des surfaces de fer, de zinc ou d'aluminium, (pour ces deux-ci la réaction N° 1 est facultative), ce qui provoque l'attaque du métal et la déposition de phosphates métalliques, conjointement avec la formation d'une pellicule transparente qui a une bonne adhérence, et une grande résistance à la corrosion, qui est complètement insoluble dans l'eau, et dont la formation est accélérée aux températures élevées.

Selon une autre variante du procédé, on supprime la phase de phosphorylation, en procédant à la solubilisation directe des produits cités dans la phase N° 2, tels que des alcools primaires, secondaires et tertiaires aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, des aldéhydes, des cétones, des esters, des amines primaires, secondaires et tertiaires et plus généralement des substances contenant des groupes hydroxyle ou amine libres, aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, par l'acide phosphorique, ou bien par l'anhydride phosphorique, ou par l'acide borophosphorique, ou l'acide phosphonique et les esters acides de l'acide phosphorique, sans produire aucune réaction chimique.

La présence d'ions chrome hexavalents et chrome

trivalents confère, en plus de leurs propriétés passivantes, une meilleure résistance à l'eau, particulièrement quand il y a phosphorylation et oxydation, selon les réactions N° 2 et 3. La réticulation et l'insolubilisation peuvent aussi être favorisées par l'acide tannique, l'acide acrylique, ou méthacrylique, ou polyacrylique, ou leurs dérivés, ainsi que par les acides polycarboxyliques ou hydrocarboxyliques.

A cette composition de base peuvent s'ajouter éventuellement d'autres produits, tels que :

Des accélérateurs, tels que des fluorures, des nitrates, des nitrites, de l'acide oxalique, de l'acide borique, des fluosilicates, de l'acide picrique, de l'acide éthylène-diaminotétracétique, entre autres.

Des agents de durcissement, tels que des sels d'ammonium et des amines aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, en particulier de la guanidine, des phénylbiguanidines, de la diéthylènetriamine, de la morpholine, des mélamines et leurs dérivés, de l'urée, de la phénylurée et de la polyurée, de la benzidine, des bases quaternaires, de la dicyanodiamine, du succinimide, de l'aniline, de la toluidine, de la xylylidine, de la phtalimine, de la polivinylamine, de l'acrylamine, des résines et des complexes aminés, favorisant la réticulation et la formation d'acides complexes, des polyesters d'acide phosphorique et chromique, du chromate de fer, ces agents étant capables de réagir avec les groupes acide et aldéhyde formés dans les réactions N° 2 et 3, en facilitant la structure macromoléculaire filmogène, plus fermée et résistante à la corrosion.

Des plastifiants, tels que des alcools polyvinyliques, polyallyliques, de l'amidon allylé, des glycols et des polyglycols, des dérivés polyoxyéthylénés.

Des inhibiteurs de corrosion , tels que des borates, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des amines oxyéthylénées , des nitrophénols, entre autres.

De même des substances à groupes amine, hydroxyle, carboxyle et autres, chimiquement actifs, capables de réagir avec les résines contenues dans les peintures, qui sont appliquées postérieurement sur la surface traitée.

Des résines en solution, en émulsion ou en dispersion aqueuse, telles que des résines acryliques, méthacryliques, d'urée-formol, etc., ce qui assure une meilleure adhérence des revêtements organiques (peintures, etc.) appliqués postérieurement, du fait de leur pénétration dans le film phosphaté. Le grand avantage de ce procédé est d'éviter le lavage et de permettre le maintien de ces substances solubilisées dans la couche de phosphatation, et au cours de l'insolubilisation ultérieure pendant la période de séchage.

Des agents mouillants, des produits anti-mousse, des agents séquestrants et autres produits auxiliaires, en faible quantité.

L'application de ce produit polyvalent se fait, par exemple, par immersion ou projection à froid, (les temps de traitement étant différents, selon la composition), ou bien par voie électrolytique sur la surface métallique, la solution agissant comme électrolyte et la surface du métal comme cathode. Les cations se déposent de la même façon, formant un revêtement qui jouit de qualités supérieures à celles des revêtements électrolytiques courants, car il y a à la fois formation d'une couche phosphatée.

Les pièces traitées par immersion ou projection sont séchées de préférence au four, à une température qui varie entre

50°C et 250°C approximativement, ce qui accélère la réticulation des composants. Ce traitement peut être combiné avec celui du séchage simultané des peintures, en assurant ainsi la réticulation de la pellicule phosphatée.

Si le liquide de phospho-chromage est appliqué à chaud sur la surface métallique, la réaction est plus rapide. La concentration d'emploi de la solution varie selon le résultat désiré. Les concentrations plus élevées de la solution donnent une protection anticorrosive plus grande.

L'invention est décrite d'une manière plus détaillée à l'aide de l'exemple ci-après, sans être pour autant limitée par ce dernier.

#### EXEMPLE

A de l'acide phosphorique commercial (85 %), on ajoute de l'oxyde de zinc en poudre pour former, (de préférence à chaud), un phosphate primaire de zinc soluble. A cette solution on ajoute alors les substances réductrices, décrites ci-avant, telles que de l'éthylèneglycol, et on les mélange à froid. Ensuite on procède à l'oxydation des groupes hydroxylés, etc., par de l'acide chromique ou ses sels. Cette réaction a lieu à froid et peut être accélérée en élevant la température. Le produit réactionnel se colore en vert, ce qui prouve qu'il y a eu en même temps une réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent. Eventuellement, on peut aussi ajouter des substances à caractère filmogène, comme de la méthylol-urée, capables d'entrer en réaction avec les résines contenues dans les peintures appliquées postérieurement.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée au mode de réalisation décrit ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.

*i*

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'une phosphorylation préalable n'a pas lieu et en ce qu'il



permet la solubilisation directe des produits mentionnés et des alcools primaires, secondaires et tertiaires, aliphatiques, aromatiques, ou hétérocycliques, des aldéhydes, des cétones, des esters, des amines primaires, secondaires et tertiaires ainsi que des substances contenant des groupes hydroxyle ou amine libres, aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, par de l'acide phosphorique, de l'anhydride phosphorique, de l'acide borophosphorique, de l'acide phosphonique ainsi que par les esters acides de l'acide phosphorique.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'à la composition obtenue, s'ajoute l'acide phosphorique, pour éliminer les oxydes des surfaces métalliques traitées.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à la composition obtenue, on ajoute des substances à groupes amine, hydroxyle, carboxyle et autres, chimiquement actifs, capables de réagir avec les résines contenues dans les peintures, appliquées postérieurement sur les surfaces métalliques traitées.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition obtenue est additionnée de résines en solution, ou en émulsion ou en dispersion aqueuse, telles que des résines acryliques, méthacryliques, polyacryliques et leurs dérivés.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de phosphatation obtenue peut être appliquée électrolytiquement sur les surfaces métalliques, afin d'obtenir, en plus du phosphochromage à revêtement filmogène, la déposition électrolytique des métaux présents dans la composition de phosphatation.

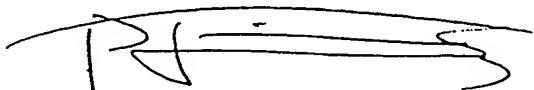
000000

7. Procédé de phosphochromage de surfaces métalliques , tel que décrit ci-dessus, notamment dans l'exemple donné.

Bruxelles, le 22 octobre 1974

P. Pon de société : BRUGAROLAS, Sociedad Anónima et Frédéric GRUBER

P. Pon du Bureau GEVERS

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'R. Gevers', written over a horizontal line.